

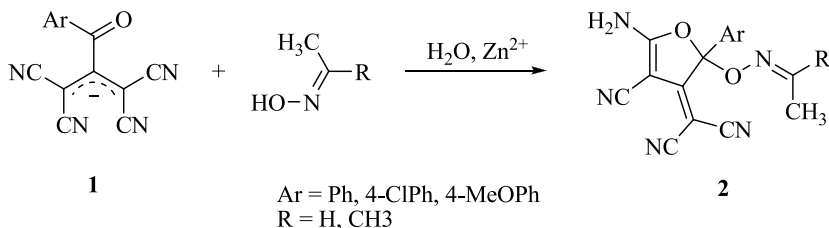
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-АЦИЛ(АРОИЛ)-1,1,3,3-ТЕТРАЦИАНОПРОПЕНИДОВ НАТРИЯ С ОКСИМАМИ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ ЦИНКА

Ростилова Е.А., Карпов С.В.

Чувашский государственный университет
428015, г. Чебоксары, Московский пр., д. 15

Полицианопропениды хорошо известны как перспективные исходные соединения для синтеза различных гетероциклических систем [1]. Удобными прекурсорами для получения новых гетероциклов могут служить 2-ароил-1,1,3,3-тетрацианопропениды щелочных металлов и аммония. Известно взаимодействие 2-ацил(ароил)-1,1,3,3-тетрацианопропенидов со спиртами и оксимами, в результате чего образуются производные пиррола [2]. Однако взаимодействие полицианопропенидов с оксимами в нейтральной среде ранее исследовано не было.

Нами было обнаружено, что при взаимодействии 2-ароил-1,1,3,3-тетрацианопропенидов натрия **1** с оксимами ацетальдегида и ацетона в присутствии сульфата цинка с высоким выходом (78-83%) образуются производные фурана **2**.



В отсутствие катализатора требуется длительное нагревание реакционной массы, сопровождающееся сильным осмолением, в результате чего выходы дигидрофуранов **2** резко снижаются до 23-38%.

Мы предполагаем, что роль катиона цинка в этой реакции заключается в активации C=O группы аниона тетрацианопропенида за счет донорно-акцепторного взаимодействия между атомом кислорода и ионом Zn^{2+} , в результате чего электрофильные свойства атома углерода карбонильной группы возрастают. Альтернативный механизм, базирующийся на образовании реакционноспособного комплекса Zn^{2+} - оксим [3] нам представляется в данном случае менее вероятным.

Структуры соединений **2** предложены на основании данных ИК, ЯМР ^1H спектроскопии и масс-спектрометрии, а также элементного анализа.

1. Карпов С.В. 2-Ацил(ароил)-1,1,3,3-тетрацианопропениды III. Реакции гетероциклизации под действием галогеноводородов / С.В. Карпов, Я.С. Каюков, И.Н. Бардасов, О.В. Каюкова, К.В. Липин, О.Е. Насакин // Журн. Орг. Хим. – 2011. – Т. 47. – №10. – С. 1467-1172.

2. Бардасов И.Н. Синтез 2,2,3,3-тетрацианоциклопропилкетонов и взаимодействие их с О-нуклеофилами / И.Н. Бардасов, О.В. Каюкова, Я.С.Каюков, О.В. Ершов, О.Е. Насакин // Журн. орг. химии – 2009. - Т 45. - Вып. 9. - С. 1340-1351.

3. Бокач Н.А. Присоединение НО-нуклеофилов к свободным и координированным нитрилам / Н.А. Бокач, В.Ю. Кукушкин // Успехи химии. –2005. –Т. 74. -№2. –С. 164-182.

МЕТОДЫ «ЗЕЛЕННОЙ» ХИМИИ: НЕДЕГИДРОГЕНАТИВНОЕ СН–СН-СОЧЕТАНИЕ 1,10-ФЕНАНТРОЛИНА В КОМПЛЕКСАХ Ni(II) В РАСПЛАВАХ В СИНТЕЗЕ ЭЛЕКТРОН-ИЗБЫТОЧНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ 1,10-ФЕНАНТРОЦИАНИНОВ

Савинова А.И.⁽¹⁾, Пахомова Т.Б.⁽¹⁾, Демидов В.Н.⁽²⁾, Веденеева Л.Н.⁽³⁾

⁽¹⁾ Санкт-Петербургский государственный технологический институт
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

⁽²⁾ Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Старый Петергоф, ул. Ульяновская, д. 3

⁽³⁾ Пермский национальный исследовательский политехнический
университет

614990, г. Пермь, Комсомольский пр., д. 29

Методология «зеленой» химии открывает новые возможности в синтезе биологически активных органических соединений и комплексов металлов со сложными органическими лигандами. В этом смысле весьма перспективны процессы прямого окислительного C(sp²)H/C(sp²)H-сочетания гетероаренов, включающие стадии гетероароматического нуклеофильного замещения водорода S_N^H. В развитие данных подходов нами предложено исследуется металлопромотируемое недегидрогенативное (изогипсическое) СН–СН-сочетание координированных 1,10-фенантролинов, которое позволяет формировать соединения нового цианинового класса – электрон-избыточные 1,10-фенантроцианины d-элементов [1].

В качестве возможных предшественников электрон-избыточных 1,10-фенантроцианиновых хромофоров нами исследованы смешаннолигандные комплексы Ni(II): Ni(phen)en(H₂O)₂(OAc)₂ (1),